

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-138639

(43)Date of publication of application : 22.05.2001

(51)Int.Cl.

B41M 5/30

B41M 5/26

B41M 5/28

(21)Application number : 11-322194

(71)Applicant : FUJI PHOTO FILM CO LTD

(22)Date of filing : 12.11.1999

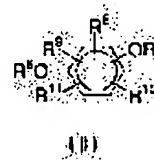
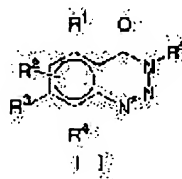
(72)Inventor : IKEDA TAKAMI
TAKEUCHI YOSUKE

(54) HEAT SENSITIVE RECORDING MATERIAL

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a new heat sensitive recording material, which is favorable in color developing properties and excellent in light resistance after the formation of an image.

SOLUTION: On a support, a heat sensitive recording layer including a diazonium salt compound represented by general formula I, a coupler, which develops color in a diazo compound through the reaction with the diazonium salt compound, and a hydroquinone diether compound represented by general formula II, is provided. In general formula I, R1 to R4 represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, -OR51, -SR51, -COOR51, a nitro group, an amino group or the like. R5 represents a hydrogen atom, an alkyl group or an aryl group. In general formula II, R6 and R7 represent alkyl groups or aryl groups. R8 to R11 represent a hydrogen atom, a halogen atom, an alkyl group, an aryl group, -OR55, -SR55, -COOR55, a nitro group, a cyano group or the like.



LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-138639

(P 2 0 0 1 - 1 3 8 6 3 9 A)

(43) 公開日 平成13年5月22日 (2001.5.22)

(51) Int. Cl. ⁷

識別記号

F I

テマコード (参考)

B41M 5/30

B41M 5/18

102

S 2H026

5/26

101

C

5/28

102

T

112

審査請求 未請求 請求項の数 4 O L (全36頁)

(21) 出願番号

特願平11-322194

(71) 出願人 000005201

富士写真フイルム株式会社

神奈川県南足柄市中沼210番地

(22) 出願日

平成11年11月12日 (1999.11.12)

(72) 発明者 池田 貴美

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(72) 発明者 竹内 洋介

静岡県富士宮市大中里200番地 富士写真
フイルム株式会社内

(74) 代理人 100079049

弁理士 中島 淳 (外3名)

Fターム (参考) 2H026 BB42 BB43 DD15 DD45 DD53

FF05

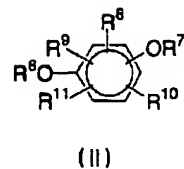
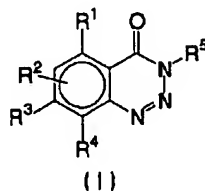
(54) 【発明の名称】 感熱記録材料

(57) 【要約】

【課題】 発色性が良好であるとともに、画像形成後の耐光性にも優れた新規な感熱記録材料を提供する。

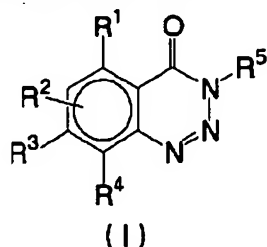
【解決手段】 支持体上に、下記一般式 (I) で表されるジアゾニウム塩化合物と、該ジアゾニウム塩化合物と反応して該ジアゾ化合物を発色させるカプラーと、下記一般式 (II) で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とを含有する感熱記録層を設ける。一般式 (I) 中、 $R^1 \sim R^4$ は、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{1'}$ 、 $-SR^{1'}$ 、 $-COOR^{1'}$ 、ニトロ基、シアノ基等を表し、 R^5 は水素原子、アルキル基、アリール基を表す。一般式 (II) 中、 R^6 、 R^7 はアルキル基又はアリール基を表し、 $R^8 \sim R^{11}$ は水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{6'}$ 、 $-SR^{6'}$ 、 $-COOR^{6'}$ 、ニトロ基、シアノ基等を表す。

【化1】



【特許請求の範囲】

【請求項1】 支持体上に、下記一般式(I)で表されるジアゾ化合物のうち少なくとも1種と、該ジアゾ化合物と反応して該ジアゾ化合物を発色させるカプラーと、



一般式(I)中、 R^1 、 R^2 、 R^3 、および R^4 は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{51}$ 、 $-SR^{51}$ 、 $-COOR^{51}$ 、 $-CONR^{51}$ 、 R^{52} 、 $-SO_2R^{51}$ 、 $-SO_2NR^{51}R^{52}$ 、 $-COR^{51}$ 、 $-NR^{51}R^{52}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 は、水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{53}$ 、 $-CONR^{53}R^{54}$ 、 $-SO_2R^{53}$ 、 $-SO_2NR^{53}R^{54}$ 、 $-COR^{53}$ 、 $-NR^{53}R^{54}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。一般式

(II)中、 R^6 、 R^7 は各々独立してアルキル基、あるいはアリール基を表す。 R^8 、 R^9 、 R^{10} および R^{11} は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{55}$ 、 $-SR^{55}$ 、 $-COOR^{55}$ 、 $-CONR^{55}R^{56}$ 、 $-SO_2R^{55}$ 、 $-SO_2NR^{55}R^{56}$ 、 $-COR^{55}$ 、 $-NR^{55}R^{56}$ 、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【請求項2】 前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物の含有量が、一般式(I)で表されるジアゾ化合物の含有量の0.01~10倍の範囲であることを特徴とする請求項1に記載の感熱記録材料。

【請求項3】 前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物と、一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とが、同一のマイクロカプセルに内包されていることを特徴とする請求項1または請求項2に記載の感熱記録材料。

【請求項4】 前記カプラーが下記一般式(III)で表される化合物或いは該化合物の共鳴異性体であることを特徴とする請求項1乃至請求項3のいずれか1項に記載の感熱記録材料。

【化2】



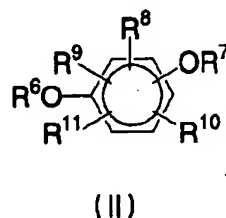
(III)

一般式(III)中、 E^1 および E^2 は、各々独立して、電子吸引性基を表し、 E^1 および E^2 が互いに結合して環を形成していてもよい。

【発明の詳細な説明】

下記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とを含有する感熱記録層を設けることを特徴とする感熱記録材料。

【化1】



【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、ジアゾ化合物とカプラーを発色成分として用いる感熱記録材料に関し、特に、画像部の耐光性に優れた新規な感熱記録材料に関する。

【0002】

【従来の技術】ジアゾ化合物は非常に化学的活性の高い化合物であり、フェノール誘導体や活性メチレン基を有する化合物などのカプラーと呼ばれる化合物と反応して容易にアゾ染料を形成すると共に、感光性をも有し、光照射によって分解し、その活性を失う。そのため、ジアゾ化合物は、ジアゾコピーに代表される光記録材料として古くから利用されている(日本写真学会編「写真工学の基礎—非銀塩写真編—」コロナ社(1982)89~117、182~201頁参照)。更に、ジアゾ化合物の光によって分解し活性を失う性質を利用して、最近では画像の定着が要求される記録材料にも応用され、代表的なものとして、ジアゾ化合物とカプラーを画像信号に従って加熱し、反応させて画像を形成させた後、光照射して画像を定着する、光定着型感熱記録材料が提案されている(佐藤弘次ら 画像電子学会誌 第11巻 第4号(1982)290~296頁など)。しかしながら、ジアゾ化合物を発色要素として用いた記録材料では、ジアゾ化合物の化学的活性が非常に高いため、記録材料を保存している間に、ジアゾ化合物が徐々に熱分解あるいは光分解してその反応性を失う場合がある。従って、長期保存後に、前記記録材料を用いて画像記録を行うと、画像部の発色濃度が低下する傾向がある。これを防止するため、光定着型の感熱記録材料においては、シエルライフの長期化を目的として、ジアゾ化合物をマイクロカプセル中に内包させ、水・塩基等のジアゾ化合物の分解を促進させる成分から隔離する方法が提案されている。(宇佐美智正ら、電子写真学会誌、第26巻、第2号(1987)、115~125頁)。

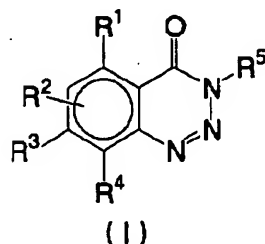
【0003】また、先に述べたように、化学的活性が非常に高いジアゾ化合物を発色要素として用いた記録材料では、加熱により画像を形成した後にも、記録材料を明所で保存した場合、画像部の発色濃度が低下したり、非

画像部の着色濃度が高くなる傾向があった。この対策として、安定性の良好なジアゾ化合物を用いることも検討されているが、安定性が向上すると記録に対する感度が低くなる傾向があり、このようにジアゾ化合物の反応性を損なわず、且つ、画像形成後における耐光性を向上させる手段は未だ見出されていないのが現状である。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】本発明は、前記諸問題を解決することを課題とする。即ち、発色性が良好であるとともに、画像形成後の耐光性にも優れた新規な感熱記録材料を提供することを目的とする。

【0005】



【0007】一般式(I)中、R¹、R²、R³、およびR⁴は各々独立に、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、-OR⁵¹、-SR⁵¹、-COOR⁵¹、-CONR⁵¹R⁵²、-SO₂R⁵¹、-SO₂NR⁵¹R⁵²、-COR⁵¹、-NR⁵¹R⁵²、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。R⁵は、水素原子、アルキル基、アリール基、-COOR⁵³、-CONR⁵³R⁵⁴、-SO₂R⁵³、-SO₂NR⁵³R⁵⁴、-COR⁵³からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。一般式(II)中、R⁶、R⁷は各々独立してアルキル基、あるいはアリール基を表す。R⁸、R⁹、R¹⁰およびR¹¹は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、-OR⁵⁵、-SR⁵⁵、-COOR⁵⁵、-CONR⁵⁵R⁵⁶、-SO₂R⁵⁵、-SO₂NR⁵⁵R⁵⁶、-COR⁵⁵、-NR⁵⁵R⁵⁶、ニトロ基およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0008】ここで、前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物の含有量が、一般式(I)で表されるジアゾ化合物の含有量の0.01~10倍の範囲であることが好ましい。また、効果の観点から、一般式(I)で表されるジアゾ化合物と、一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とは近傍に位置することが好ましく、両者が同一のマイクロカプセルに内包されていることが好ましい態様である。

【0009】前記特定のジアゾ化合物と併用するカプラーとしては、下記一般式(III)で表される化合物或いは該化合物の共鳴異性体であることが好ましい。

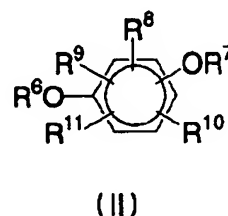
【0010】

【化4】

【課題を解決するための手段】本発明者らは、鋭意検討の結果、特定のジアゾ化合物の近傍に特定構造を有するハイドロキノンジエーテル化合物を並存させることで、形成された画像の安定性が向上することを見出し、本発明を完成した。即ち、本発明の感熱記録材料は、支持体上に、下記一般式(I)で表されるジアゾ化合物のうち少なくとも1種と、該ジアゾ化合物と反応して該ジアゾ化合物を発色させるカプラーと、下記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とを含有する感熱記録層を設けることを特徴とする。

【0006】

【化3】



(III)

【0011】一般式(III)中、E¹およびE²は、各々独立して、電子吸引性基を表し、E¹およびE²が互いに結合して環を形成していてもよい。

【0012】

【発明の実施の形態】本発明の感熱記録材料は、支持体上に、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物の少なくとも1種と、前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物とを含有することを特徴とする感熱記録層を備えたものである。前記一般式(I)で表される化合物は、感熱記録層において、ともに含有されるカプラーと反応して、画像部を構成する色素を形成する発色要素として機能する。なお、本明細書において、

「ジアゾ化合物」の語は、「Diazo Chemistry I Aromatic and Heteroaromatic compounds」(Heinrich Zollinger著, VCH Verlagsgesellschaft, Weinheim, 1994)に従って用いられている。以下、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物について説明する。

【0013】前記一般式(I)中、R¹、R²、R³、およびR⁴は各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、-OR⁵¹、-SR⁵¹、-COOR⁵¹、-CONR⁵¹R⁵²、-SO₂R⁵¹、-SO₂NR⁵¹R⁵²、-COR⁵¹、-NR⁵¹R⁵²、ニトロ基、およびシアノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0014】R¹~R⁴で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が好ましく、中でも、フッ素および塩素が好ましい。

【0015】 $R^1 \sim R^4$ がアルキル基を表す場合、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。

【0016】 $R^1 \sim R^4$ が表すアルキル基としては、炭素原子数が1~20のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ドデシル、2-クロロエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-メトキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、 α -メチルベンジル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0017】 $R^1 \sim R^4$ がアリール基を表す場合、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 $R^1 \sim R^4$ が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル等が好ましい。

【0018】 $R^1 \sim R^4$ が $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}R^{12}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}R^{12}$ 、 $-COR^{11}$ 、または $-NR^{11}R^{12}$ を表す場合、 R^{11} および R^{12} は各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^{11} および R^{12} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル等が好ましい。

【0019】 R^{11} および R^{12} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、2, 5-*t*-アミルフェニル等が好ましい。

【0020】 R^{11} および R^{12} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアシル基としては、炭素原子数1~30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1~1

0のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾノイル等が挙げられる。

【0021】前記一般式(1)中、 R^5 は水素原子、アルキル基、アリール基、 $-COOR^{13}$ 、 $-CONR^{13}R^{14}$ 、 $-SO_2R^{13}$ 、 $-SO_2NR^{13}R^{14}$ 、 $-COR^{13}$ からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^5 が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。 R^5 が表すアルキル基としては、炭素原子数1~30のアルキル基が好ましい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*i*-ブチル、2-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ドデシル、2-クロロエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル、2-ベンゾイルオキシエチル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、オクチルオキシカルボニルメチル、シクロヘキシル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、 α -メチルベンジル、フェネチル、3-フェニルプロピル、アリル、メタリル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0022】 R^5 が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^5 が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル等が好ましい。

【0023】 R^5 が $-COOR^{13}$ 、 $-CONR^{13}R^{14}$ 、 $-SO_2R^{13}$ 、 $-SO_2NR^{13}R^{14}$ 、又は $-COR^{13}$ を表す場合、 R^{13} および R^{14} は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^{13} および R^{14} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{13} および R^{14} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル等が好ましい。

【0024】 R^{13} および R^{14} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{13} および R^{14} が表すアリール基としては、炭

素原子数が6～30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、2,5-tert-アミルフェニル等が好ましい。

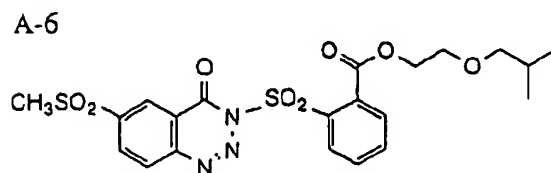
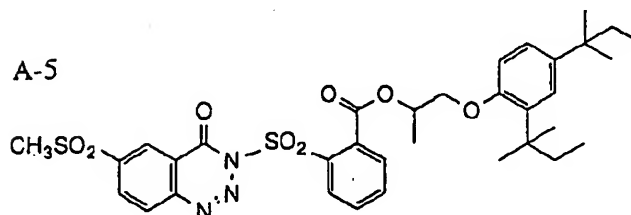
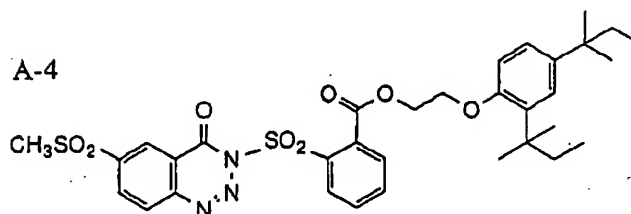
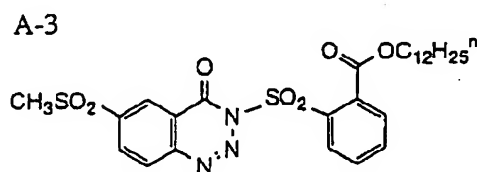
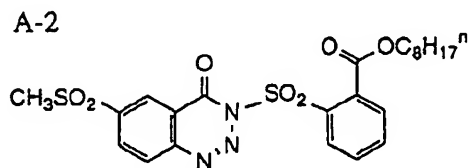
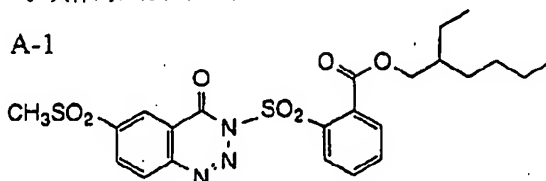
【0025】 R^{13} および R^{14} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアシル基としては、炭素原子数1～30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1～10のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル、

プロパノイル、ブタノイル、ベンゾノイル等が挙げられる。

【0026】以下に、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物の具体例を、例示化合物(A-1～A-42)及び一般式(I)の官能基を具体的に挙げた具体例1～28で示すが、本発明に用いられるジアゾ化合物は、以下の化合物に限定されるものではない。

【0027】

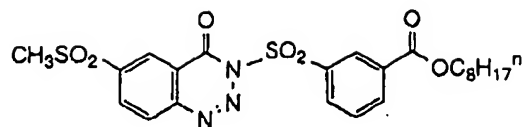
【化5】



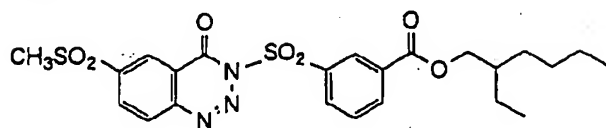
【0028】

50 【化6】

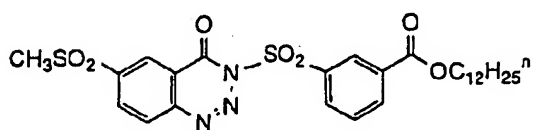
A-7



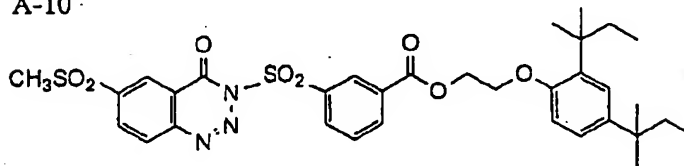
A-8



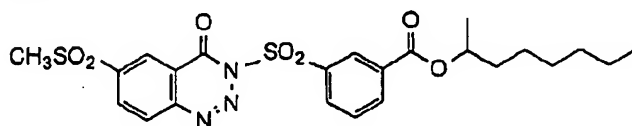
A-9



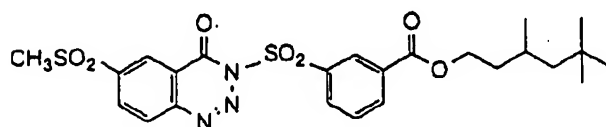
A-10

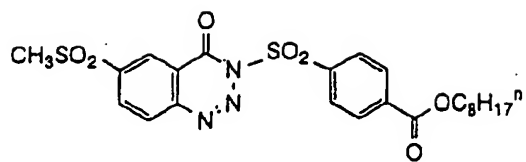


A-11

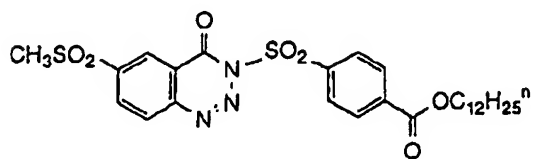


A-12

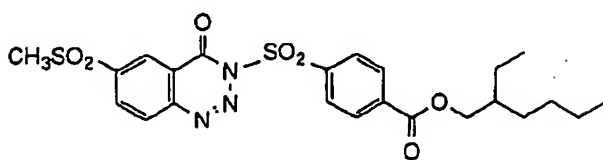


11
A-13

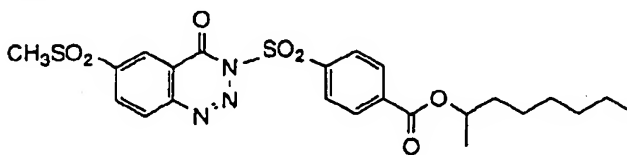
A-14



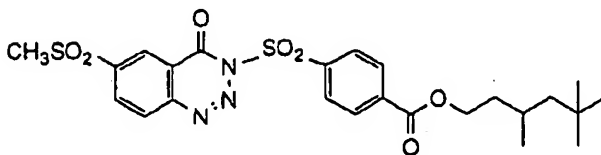
A-15



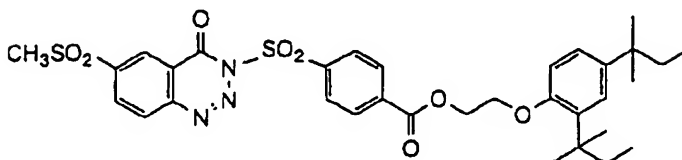
A-16



A-17



A-18

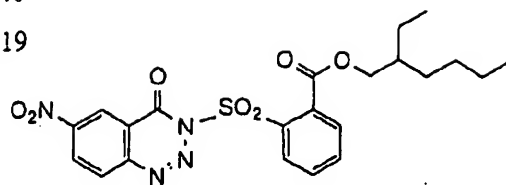


[0030]

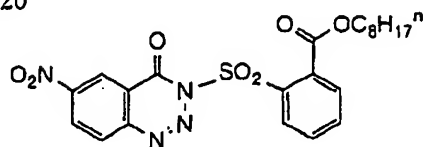
[化8]

13

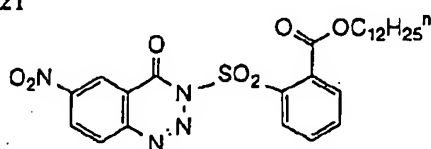
A-19



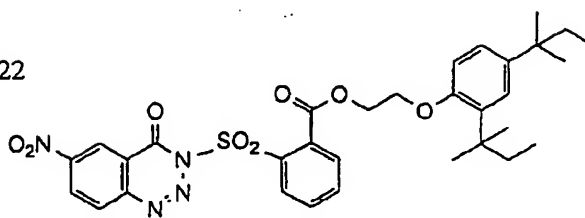
A-20



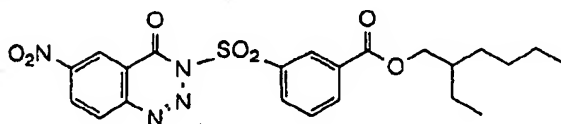
A-21



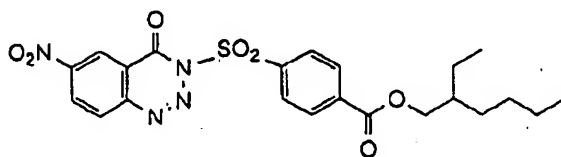
A-22



A-23



A-24



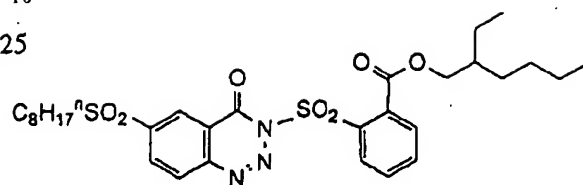
【 0 0 3 1 】

【 化 9 】

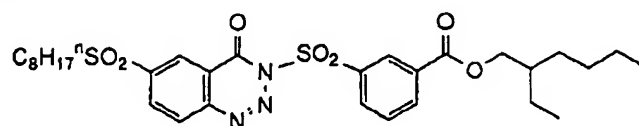
15

16

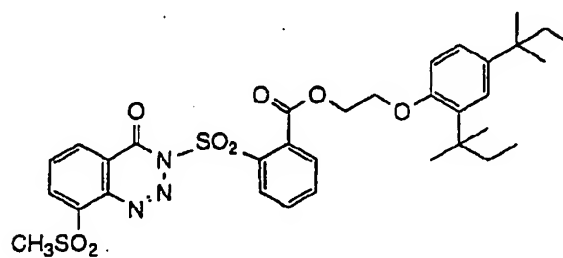
A-25



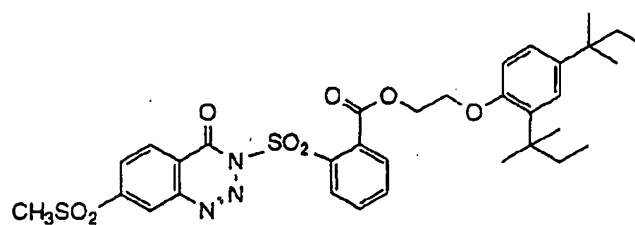
A-26



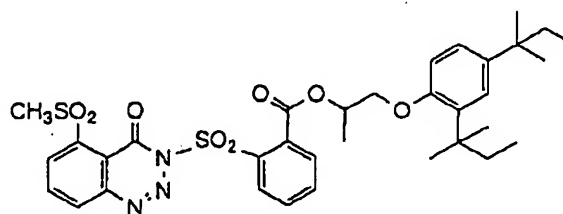
A-27



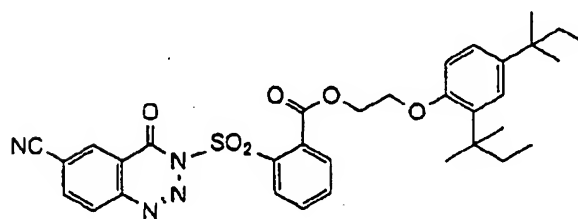
A-28



A-29

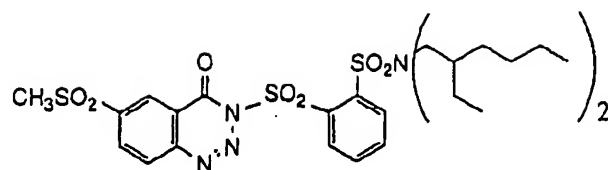


A-30



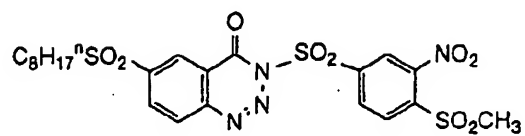
[0 0 3 2]

[化 1 0]

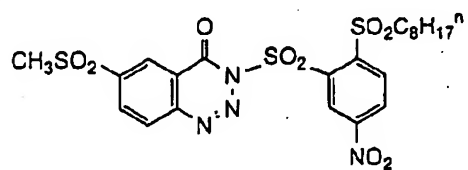
17
A-31

18

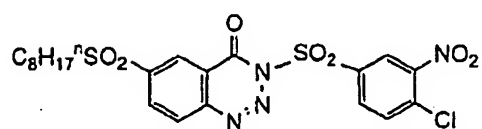
A-32



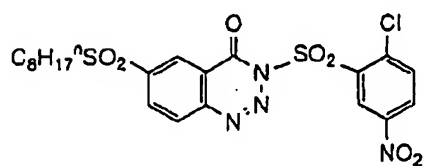
A-33



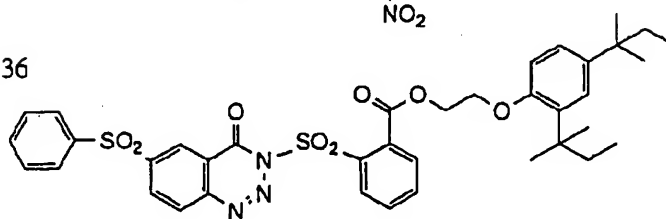
A-34



A-35



A-36

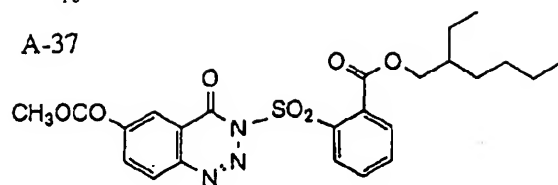


[0 0 3 3]

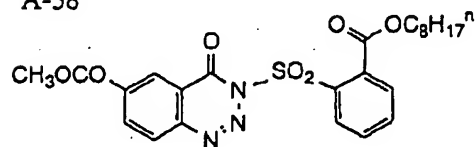
[化 1 1]

19

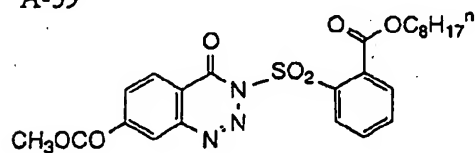
A-37



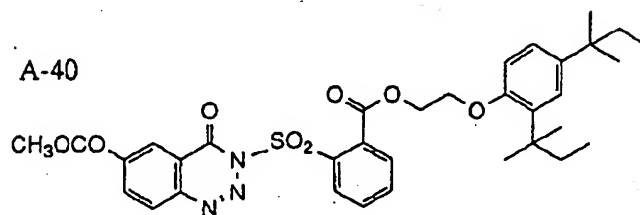
A-38



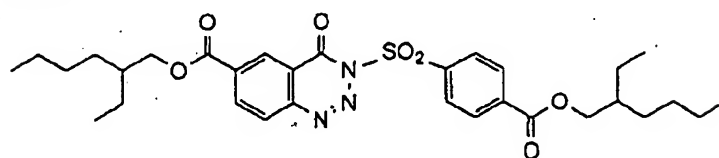
A-39



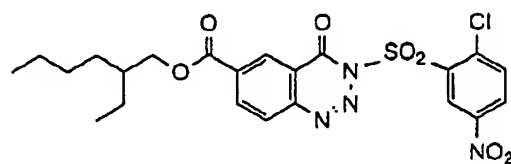
A-40



A-41

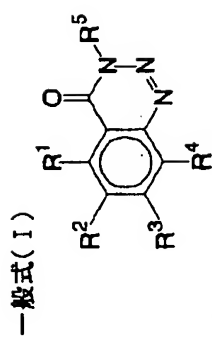


A-42



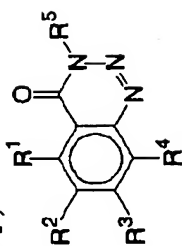
【 0 0 3 4 】

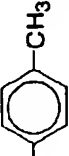

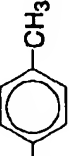


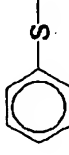

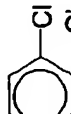
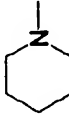

【 化 1 2 】



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
1	-H		H-	-H	
2	-H		H-	-H	
3	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
4	-H			-H	
5	-H		H-	-H	

一般式(1)

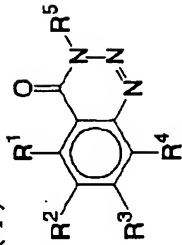


具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
6	-H	C ₆ H ₁₃ O-	C ₆ H ₁₃ O-	-OC ₆ H ₁₃	-CONHSO ₂ - 
7	-H		H-	-H	-CONHSO ₂ - 
8	-H		C ₈ H ₁₇ O-	-H	-CONH- 
9	-H		H-	-H	-CSNH- 
10	-H	H-	H-	-H	-SO ₂ - 
11	-H		H-	-H	-SO ₂ - 

[0036]

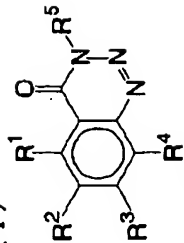
[化14]

一般式(1)



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
12	-H		H-	-H	
13	-H	(C ₈ H ₁₇) ₂ N-	H-	-H	-SO ₂ CH ₃
14	-H		H-	-H	-SO ₂ C ₈ H ₁₇
15	-H	CH ₃ CONH-	H-	-H	
16	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
17	-H		H-	-H	

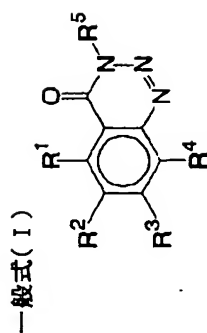
一般式(I)



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
18	-H		H-	-H	
19	-H		H-	-H	
20	-H		C ₄ H ₉ O-	-H	
21	-H		CH ₂ =CHCH ₂ O-	-H	
22	-H		H-	-H	
23	-H	C ₄ H ₉ O-	C ₄ H ₉ O-	-H	

[0038]

[化16]



具体例	R ¹	R ²	R ³	R ⁴	R ⁵
24	H	C ₆ H ₁₃ O-	C ₆ H ₁₃ O-	-OC ₆ H ₁₃	
25	H	C ₈ H ₁₇ O-	H-	-OC ₈ H ₁₇	
26	H	Cl-		H-	
27	H	C ₈ H ₁₇ O-	CH ₃ -	-OC ₈ H ₁₇	
28	-CONH ₂	H-	C ₁₂ H ₂₅ O-	H-	

【0039】前記感熱記録層は、前記一般式 (I) で表されるジアゾ化合物を少なくとも1種含有すればよく、2種以上を併用してもよいし、また、他のジアゾ化合物と併用してもよい。前記一般式 (I) で表されるジアゾ化合物は、前記感熱記録層中に、0.02~3 g/m² 含有されるのが好ましく、0.1~2 g/m² 含有されるのがより好ましい。含有量が0.02 g/m² 未満では発色性の点で、3 g/m² を越えると塗布適性の点で、いずれも好ましくない。

【0040】前記感熱記録層は、ともに含有される前記一般式 (I) で表されるジアゾ化合物と反応して、該ジアゾ化合物を発色させるカブラーを含有する。カブラー

は、1種を単独で用いてもよいし、色相調整等種々目的に応じて、2種以上を併用してもよい。カブラーとしては、カルボニル基の隣にメチレン基を有するいわゆる活性メチレン化合物、フェノール誘導体、ナフトール誘導体等が挙げられる。

【0041】具体例を挙げると、レゾルシン、フロログルシン、2,3-ジヒドロキシナフタレン-6-スルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸ナトリウム、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸アニリド、1-ヒドロキシ-2-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフタレンスルホン酸モルホリノプロピルアミド、2-ヒドロ

キシ-3-ナフトレンスルホン酸-2-エチルヘキシル
オキシプロピルアミド、2-ヒドロキシ-3-ナフトレ
ンスルホン酸-2-エチルヘキシルアミド、5-アセト
アミド-1-ナフトール、1-ヒドロキシ-8-アセト
アミドナフトレン-3, 6-ジスルホン酸ナトリウム、
1-ヒドロキシ-8-アセトアミドナフトレン-3, 6
-ジスルホン酸ジアニリド、1, 5-ジヒドロキシナフ
タレン、2, 3-ジヒドロキシナフトレン、2-ヒドロ
キシ-3-ナフトエ酸モルホリノプロピルアミド、2-
ヒドロキシ-3-ナフトエ酸オクチルアミド、2-ヒ
ドロキシ-3-ナフトエ酸アニリド、5, 5-ジメチル-
1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-シクロペンタ
ンジエン、5-(2-n-テトラデシルオキシフェニ
ル)-1, 3-シクロヘキサジエン、5-フェニル-
4-メトキシカルボニル-1, 3-シクロヘキサジエン、

【0042】5-(2, 5-ジ-n-オクチルオキシフェ
ニル)-1, 3-シクロヘキサジエン、1, 3-ジ
シクロヘキシルバルビツール酸、1, 3-ジ-n-ドデ
シルバルビツール酸、1-n-オクチル-3-n-オク
タデシルバルビツール酸、1-フェニル-3-(2, 5
-ジ-n-オクチルオキシフェニル)バルビツール酸、
1, 3-ビス(オクタデシルオキシカルボニルメチル)
バルビツール酸、1-フェニル-3-メチル-5-ピラ
ゾロン、1-(2, 4, 6-トリクロロフェニル)-3
-アニリノ-5-ピラゾロン、1-(2, 4, 6-トリ
クロロフェニル)-3-ベンズアミド-5-ピラゾロ
ン、6-ヒドロキシ-4-メチル-3-シアノ-1-
(2-エチルヘキシル)-2-ピリドン、2-[3-
[α-(2, 4-ジ-tert-アルミフェノキシ)ブ
タンアミド]ベンズアミド]フェノール、2, 4-ビス
-(ベンゾイルアセトアミノ)トルエン、1, 3-ビス
-(ピバロイルアセトアミノメチル)ベンゼン、ベン
ゾイルアセトニトリル、テノイルアセトニトリル、アセ
トアセトアニリド、ベンゾイルアセトアニリド、ピバロ
イルアセトアニリド、2-クロロ-5-(N-n-ブチル
スルファモイル)-1-ピバロイルアセトアミドベン
ゼン、1-(2-エチルヘキシルオキシプロピル)-3-
シアノ-4-メチル-6-ヒドロキシ-1, 2-ジヒド
ロピリジン-2-オン、1-(ドデシルオキシプロピ
ル)-3-アセチル-4-メチル-6-ヒドロキシ-
1, 2-ジヒドロピリジン-2-オン、1-(4-n-
オクチルオキシフェニル)-3-tert-ブチル-5

-アミノピラゾール等がある。これらカブラーの詳細に
ついては、特開平4-201483号公報、特開平7-
125446号公報、特開平7-96671号公報、特
開平7-223367号公報、特開平7-223368
号公報等に記載されている。

【0043】本発明のジアゾ化合物との併用において、
特に、前記一般式(III)で表される化合物、あるいは
該化合物の共鳴異性体を、カブラーとして用いるのが、
よい色相のイエローを呈色する観点から好ましい。

【0044】前記一般式(III)中、E'およびE''は電
子吸引性基を表す。該電子吸引性基としては、Ham
mettのσ値が正である置換基を意味し、これらは同一
であっても異なっているもよく、具体的には、例えば、
アセチル基、プロピオニル基、ピバロイル基、クロロア
セチル基、トリフルオロアセチル基、1-メチルシクロ
プロピルカルボニル基、1-エチルシクロプロピルカル
ボニル基、1-ベンジルシクロプロピルカルボニル基、
ベンゾイル基、4-メトキシベンゾイル基、テノイル基
等のアシル基、メトキシカルボニル基、エトキシカルボ
ニル基、2-メトキシエトキシカルボニル基、4-メト
キシフェノキシカルボニル基等のオキシカルボニル基、
カルバモイル基、N, N-ジメチルカルバモイル基、
N, N-ジエチルカルバモイル基、N-フェニルカルバ
モイル基、N-2, 4-ビス(ベンチルオキシ)フェニ
ルカルバモイル基、N-2, 4-ビス(オクチルオキ
シ)フェニルカルバモイル基、モルホリノカルボニル基
等のカルバモイル基、シアノ基、メタンスルホニル基、
ベンゼンスルホニル基、トルエンスルホニル基等のスル
ホニル基、ジエチルホスホノ基等のホスホノ基、ベン
ゾオキサゾール-2-イル、ベンゾチアゾール-2-イル
基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-オン-2-イル
基、3, 4-ジヒドロキナゾリン-4-スルホン-2-
イル基等の複素環基が好ましい。

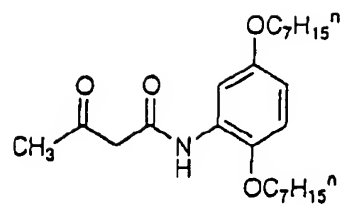
【0045】また、E'とE''が、結合して環を形成して
いてもよい。E'とE''で形成される環としては、5ない
し6員の炭素環あるいは複素環が好ましい。

【0046】以下に、一般式(III)で表される化合物
の具体例を示すが、本発明に用いられるカブラーの具
体的例示化合物(C-1~C-24)はこれらに限定され
るものではない。

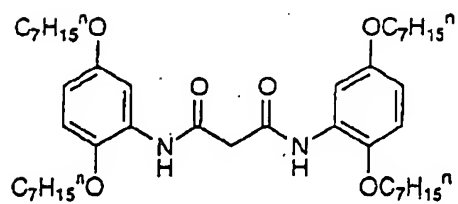
【0047】

【化17】

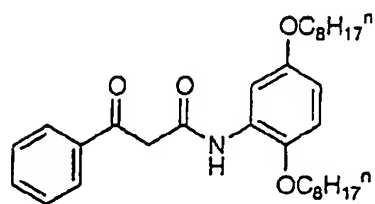
C-1



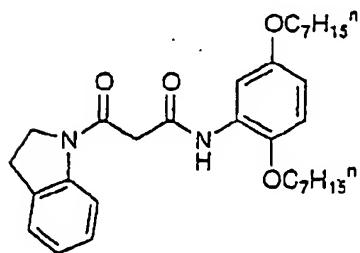
C-2



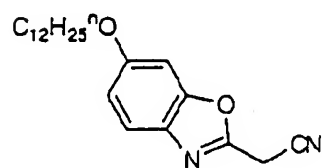
C-3



C-4

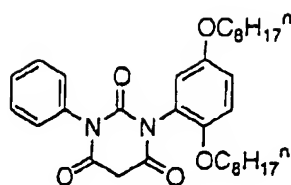


C-5

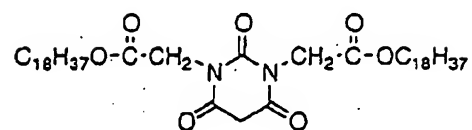


35

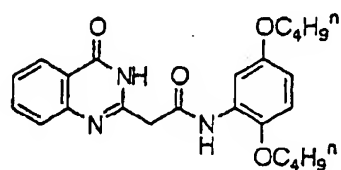
C-6



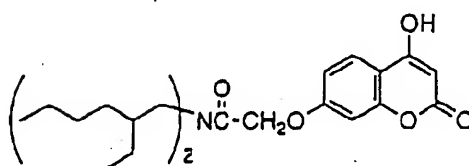
C-7



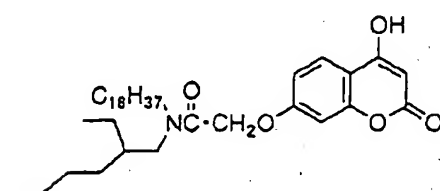
C-8



C-9

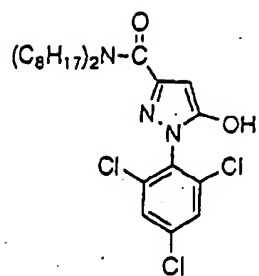


C-10

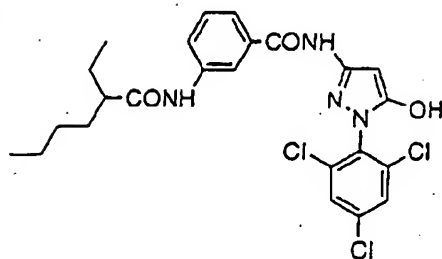


[0 0 4 9]

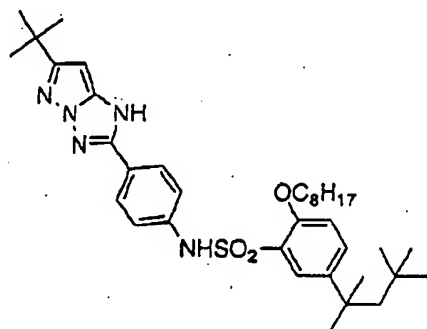
[化 1 9]

37
C-11

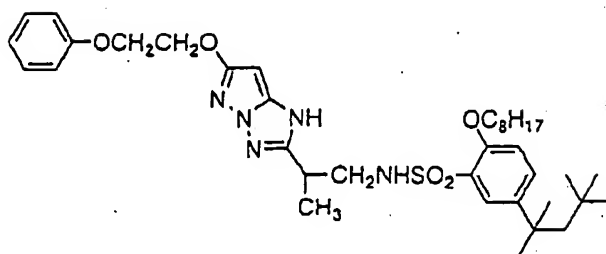
C-12



C-13



C-14

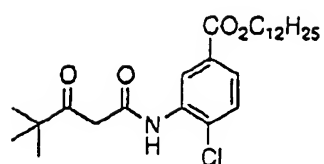


[0 0 5 0]

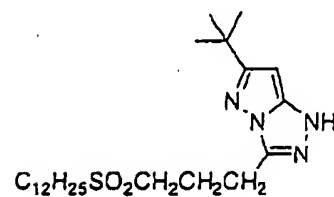
[化 2 0]

39

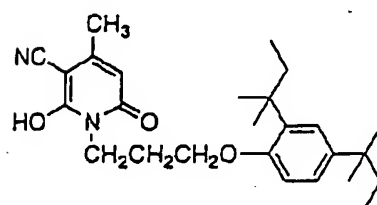
C-15



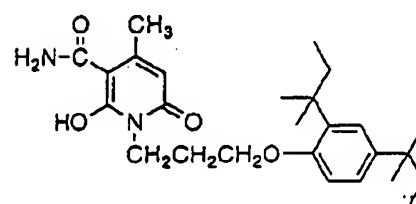
C-16



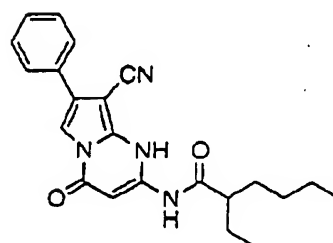
C-17



C-18



C-19



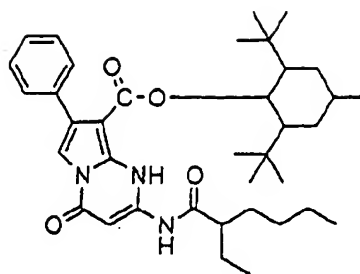
[0 0 5 1]

[化 2 1]

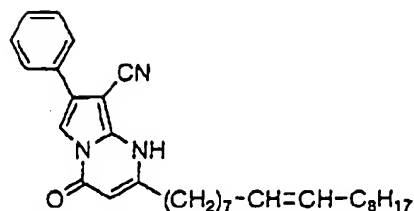
41

42

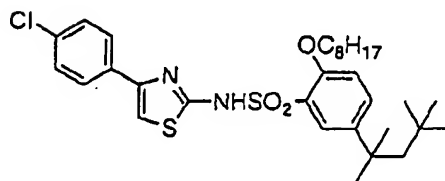
C-20



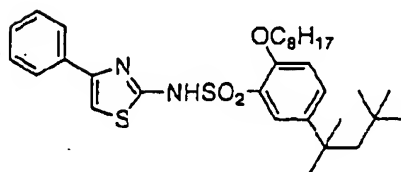
C-21



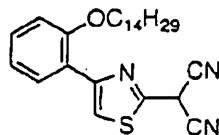
C-22



C-23



C-24



【0052】前記カブラーは、前記感熱記録層中に0.04～9 g/m²含有されるのが好ましく、0.2～4 g/m²含有されるのがより好ましい。含有量が0.04 g/m²未満では発色性の点で、9 g/m²を越えると

塗布適性の点で、いずれも好ましくない。
【0053】次に、本発明の感熱記録材料の感熱記録層に含まれる必須成分である前記一般式(II)で表される

【0054】前記一般式(II)中、R⁶、R⁷は各々独立にアルキル基またはアリール基を表す。R⁶、R⁷が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。R⁶、R⁷が表すアルキル基としては、炭素原子数1～30のアル

キル基が好ましい。具体的には、メチル、エチル、n-プロピル、i-プロピル、n-ブチル、i-ブチル、2-ブチル、t-ブチル、n-ヘキシル、n-オクチル、2-エチルヘキシル、3,5,5-トリメチルヘキシル、ドデシル、2-クロロエチル、2-メタンスルホンエチル、2-メトキシエチル、2-メトキシプロピル、2-ベンゾイルオキシエチル、N,N-ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、オクチルオキシカルボニルメチル、シクロヘキシル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2,5-ジ-tert-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-(2,5-ジ-tert-アミルフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、α-メチルベ

ンジル、フェネチル、3-フェニルプロピル、アリル、メタリル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0055】 R^6 、 R^7 が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^6 、 R^7 が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、4-エチルフェニル、4-イソプロピルフェニル等が好ましい。前記一般式(II)中、 $R^8 \sim R^{10}$ は、各々独立して、水素原子、ハロゲン原子、アルキル基、アリール基、 $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}R^{12}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}N^{12}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ 、ニトロ基、およびシ

アノ基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。

【0056】 $R^8 \sim R^{10}$ で表されるハロゲン原子としては、フッ素、塩素、臭素、およびヨウ素が好ましく、中でも、フッ素および塩素が好ましい。

【0057】 $R^8 \sim R^{10}$ が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれ、アルキル基は直鎖状でも分岐状でもよく、不飽和結合を有していてもよい。

【0058】 $R^8 \sim R^{10}$ が表すアルキル基としては、炭素原子数が1~20のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*n*-プロピル、*i*-プロピル、*n*-ブチル、*t*-ブチル、*n*-ヘキシル、*n*-オクチル、2-エチルヘキシル、3, 5, 5-トリメチルヘキシル、ドデシル、2-クロロエチル、2-メタンスルホニルエチル、2-メトキシエチル、2-ベンゾイルオキシエチル、*N*, *N*-ジブチルカルバモイルメチル、2-エトキシカルボニルエチル、ブトキシカルボニルメチル、2-イソプロピルオキシエチル、2-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)エチル、2-フェノキシエチル、1-(4-メトキシフェノキシ)-2-プロピル、1-(2, 5-ジ-*t*-アミルフェノキシ)-2-プロピル、ベンジル、 α -メチルベンジル、トリクロロメチル、トリフルオロメチル、2, 2, 2-トリフルオロエチル等が好ましい。

【0059】 $R^8 \sim R^{10}$ が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 $R^8 \sim R^{10}$ が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル等が好ましい。

【0060】 $R^8 \sim R^{10}$ が $-OR^{11}$ 、 $-SR^{11}$ 、 $-COOR^{11}$ 、 $-CONR^{11}R^{12}$ 、 $-SO_2R^{11}$ 、 $-SO_2NR^{11}N^{12}$ 、 $-COR^{11}$ 、 $-NR^{11}R^{12}$ を表す場合、 R^{11} および R^{12} は、各々独立して、水素原子、アルキル基、アリール基、およびアシル基からなる群より選ばれるいずれかの基を表す。 R^{11} および R^{12} が表すアルキル基には、無置換のアルキル基および置換基を有するアルキル基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアルキル基としては、炭素原子数が1~30のアルキル基が好ましく、炭素原子数1~10のアルキル基がより好ましい。具体的には、メチル、エチル、*i*-プロピル、*s*-ブチル、*t*-ブチル、*t*-アミル等が好ましい。

【0061】 R^{11} および R^{12} が表すアリール基には、無置換のアリール基および置換基を有するアリール基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアリール基としては、炭素原子数が6~30のアリール基が好ましい。具体的には、フェニル、2-メチルフェニル、3-メチルフェニル、4-メチルフェニル、2-クロロフェニル、2, 5-*t*-アミルフェニル等が好ましい。

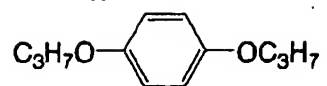
【0062】 R^{11} および R^{12} が表すアシル基には、無置換のアシル基および置換基を有するアシル基が含まれる。 R^{11} および R^{12} が表すアシル基としては、炭素原子数1~30のアシル基が好ましく、炭素原子数が1~10のアシル基がより好ましい。具体的には、アセチル、プロパノイル、ブタノイル、ベンゾノイル等が挙げられる。

【0063】以下に、前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物の具体例を示すが、本発明に用いられるハイドロキノンジエーテル化合物は、以下の化合物に限定されるものではない。

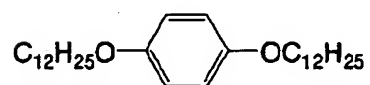
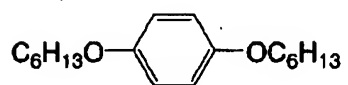
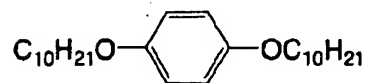
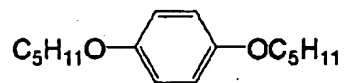
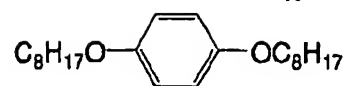
【0064】

【化22】

45



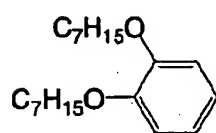
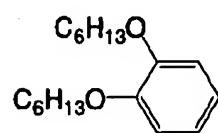
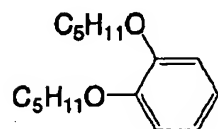
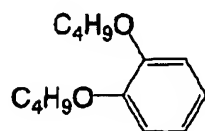
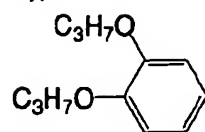
46



【 0 0 6 5 】

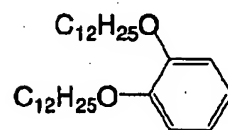
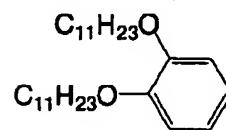
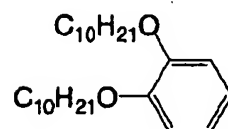
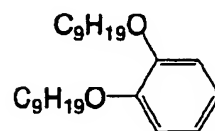
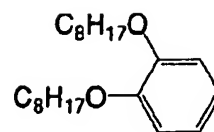
【 化 2 3 】

47



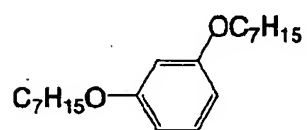
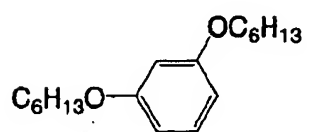
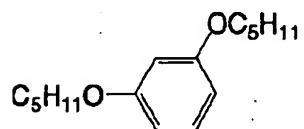
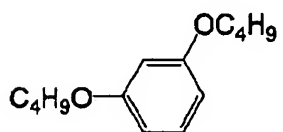
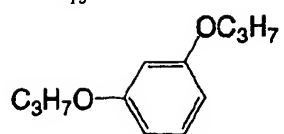
【 0 0 6 6 】

48



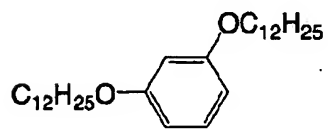
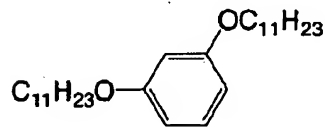
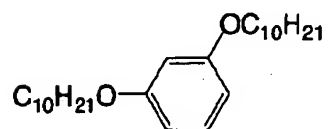
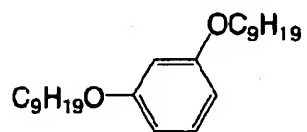
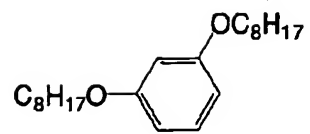
【 化 2 4 】

49



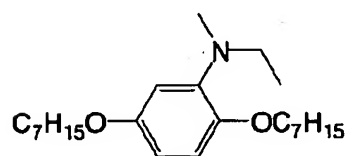
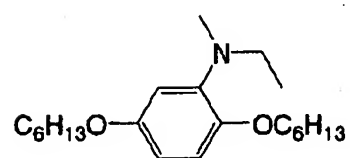
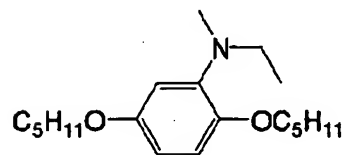
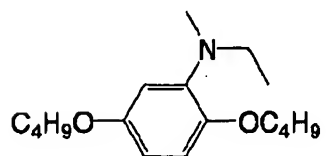
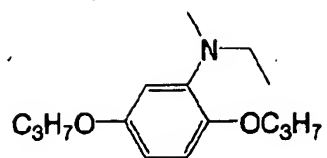
【 0 0 6 7 】

50



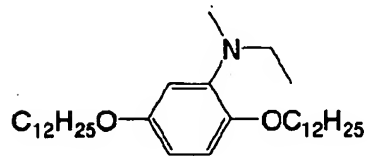
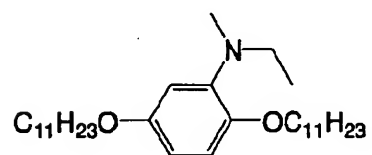
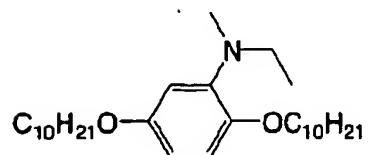
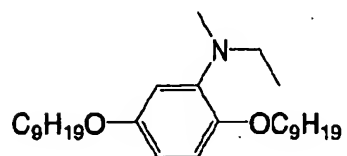
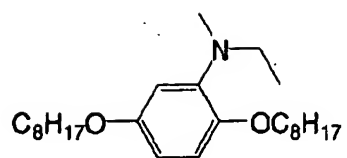
【 化 2 5 】

51



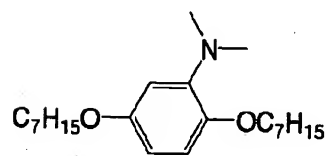
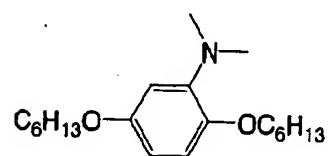
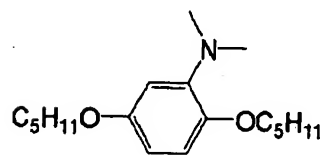
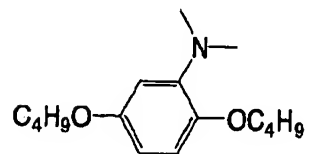
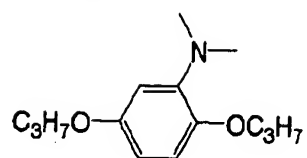
【0068】

52



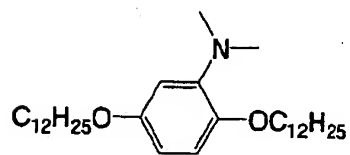
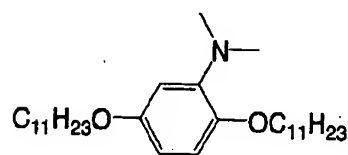
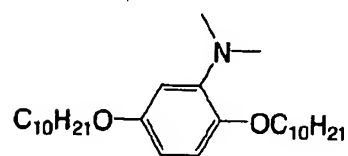
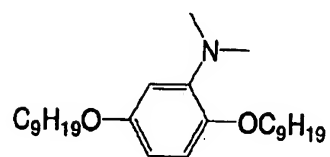
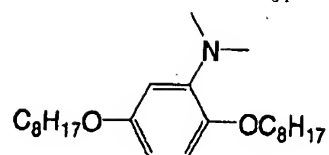
【化26】

53



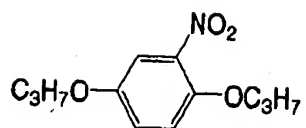
【 0 0 6 9 】

54

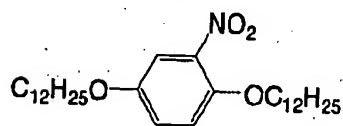
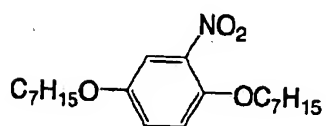
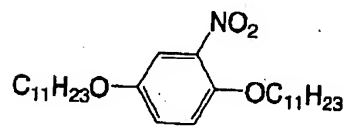
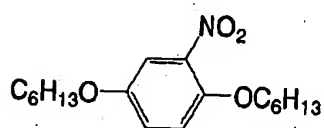
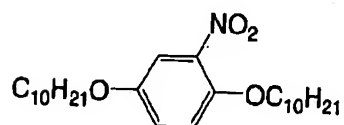
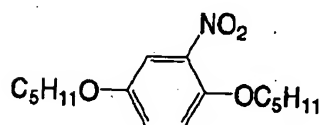
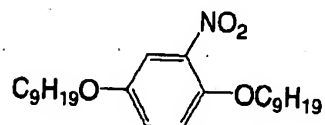
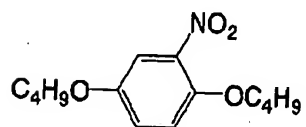
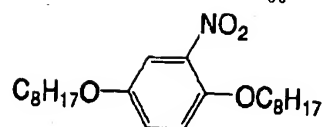


【 化 2 7 】

55



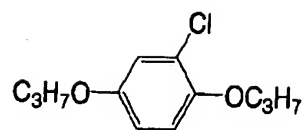
56



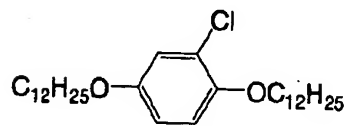
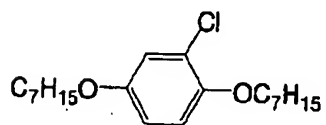
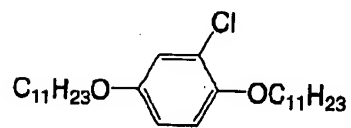
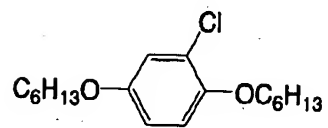
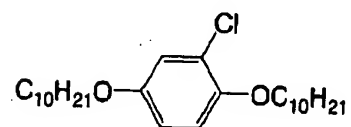
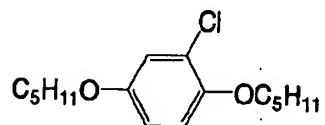
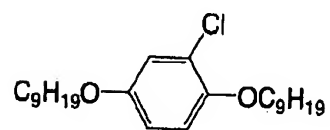
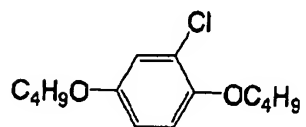
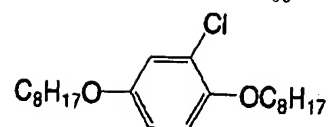
[0 0 7 0]

[化 2 8]

57

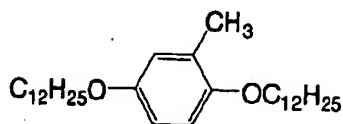
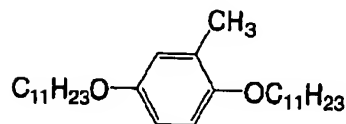
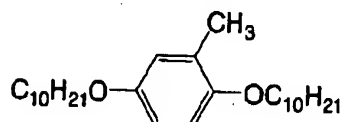
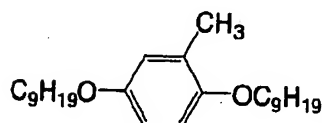
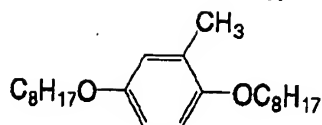
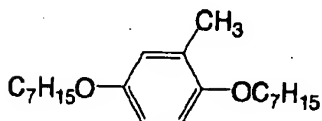
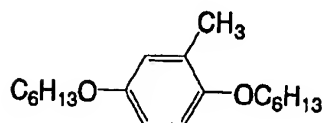
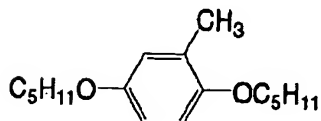
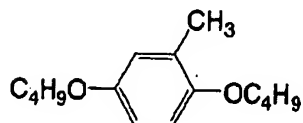
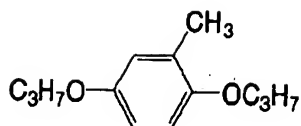


58



【 0 0 7 1 】

【 化 2 9 】



【0072】前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物は1種のみを用いても、2種以上を併用してもよい。前記一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物は、前記感熱記録層中に、0.01~2g/m²含有されるのが好ましく、0.05~0.5g/m²含有されるのがより好ましい。含有量が0.01g/m²未満では効果が不充分であり、2g/m²を越えると発色性が低下する傾向があり、いずれも好ましくない。また、このハイドロキノンジエーテル化合物の含有量が、前記一般式(I)で表されるジアゾ化合物の含有量の0.01~10倍の範囲であることがこのましい。ジアゾ化合物に対するハイドロキノンジエーテル化合物の含有量が少なすぎると、効果が不充分となり、多すぎると発色性が低下する傾向があるため、いずれも好ましくない。

【0073】なお、以上の各化合物の他、本発明に係る感熱記録層中には、目的に応じて、公知の種々の添加剤を、本発明の効果を損なわない限りにおいて併用することができる。感熱記録層中には、カプラーとジアゾ化合物とのカップリング反応を促進する目的で、第3級アミン類、ピペリジン類、ピペラジン類、アミジン類、フォルムアミジン類、ピリジン類、グアニジン類、モルホリン類等の有機塩基を用いることが好ましい。

【0074】これらの有機塩基の具体例としては、N, N'-ビス(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メチルフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス[3-(p-メトキシフェノキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N, N'-ビス(3-フェニルチオ-2-ヒドロキシプロピル)ピペラジン、N, N'-ビス[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル]ピペラジン、N-3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシプロピル-N'-メチルピペラジン、1, 4-ビス[3-(N-メチルピペラジン)-2-ヒドロキシ]プロピルオキシ]ベンゼン等のピペラジン類、N-[3-(β-ナフトキシ)-2-ヒドロキシ]プロピルモルホリン、1, 4-ビス[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン、1, 3-ビス[3-(モルホリノ-2-ヒドロキシ)プロピルオキシ]ベンゼン等のモルホリン類、N-(3-フェノキシ-2-ヒドロキシプロピル)ピペリジン、N-ドデシルピペリジン等のピペリジン類、トリフェニルグアニジン、トリクロヘキシルグアニジン、ジクロヘキシルフェニルグアニジン、4-ヒドロキシ安息香酸2-N-メチル-N-ベンジルアミノエチルエステル、4-ヒドロキシ安息香酸2-N, N-ジ-n-ブ

チルアミノエチルエステル、4-(3-N, N-ジブチルアミノプロポキシ)ベンゼンスルホンアミド、4-(2-N, N-ジブチルアミノエトキシカルボニル)フェノキシ酢酸アミド等が挙げられる。

【0075】前記有機塩基の詳細については、特開昭57-123086号公報、特開昭60-49991号公報、特開昭60-94381号公報、特開平09-077737号公報、特開平09-077729号公報、特開平09-071048号公報等に記載されている。

【0076】これらの有機塩基は、1種を単独で使用しても2種以上を併用してもよい。前記有機塩基は、ジアゾ化合物1モルに対して1~30モルであるのが好ましい。また、前記有機塩基は、感熱記録層に含有させてもよいし、感熱記録層以外の層に含有させてもよい。

【0077】前記感熱記録層は、発色助剤を含有していてもよい。前記発色助剤としては、フェノール誘導体、ナフトール誘導体、アルコキシ置換ベンゼン類、アルコキシ置換ナフタレン類、ヒドロキシ化合物、カルボン酸アミド化合物、スルホンアミド化合物等が挙げられる。また、前記感熱記録層は、さらに、還元剤を含有していてもよい。

【0078】前記感熱記録層は、さらに、層を形成するためのバインダーを含有するのが好ましい。前記バインダーとしては、ポリビニルアルコール、ヒドロキシエチルセルロース、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ゼラチン、スチレン-アクリル酸共重合体等、従来公知のバインダーを使用することができる。詳細については特開平2-141279号公報等に記載されている。

【0079】その他、前記感熱記録層には、必要に応じて各種の有機又は無機顔料、各種安定化剤、酸化防止剤等を添加することもできる。

【0080】前記感熱記録層において、一般式(I)で表されるジアゾ化合物が、マイクロカプセルに内包されていると、感熱記録材料の生保存性が向上するので好ましい。また、一般式(II)で表されるハイドロキノンジエーテル化合物は、前記ジアゾ化合物に近接して存在することが好ましいため、ハイドロキノンジエーテル化合物もまた、ジアゾ化合物と同一のマイクロカプセル中に内包されることが好ましい。本発明に用いるハイドロキノンジエーテル化合物は、ジアゾ化合物と反応せず、また、マイクロカプセル壁の作成を阻害することもないため、ジアゾ化合物と同一のカプセルに内包しても、性能の低下を招くことなく、好ましい態様を実施しようという利点を有する。

【0081】マイクロカプセルの形成方法としては、従来公知の方法を採用することができる。マイクロカプセルは、常温では物質非透過性であり、加熱されると物質透過性となる高分子から形成されているのが好ましい。特にガラス転移温度が60~200℃の高分子から形成

されているのが好ましい。これらの例として、ポリウレタン、ポリウレア、ポリアミド、ポリエステル、尿素・ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ポリスチレン、スチレン・メタクリレート共重合体、スチレン・アクリレート共重合体およびこれらの混合系をあげることができる。特に、マイクロカプセルが、ウレタンおよび/またはウレアを構成成分とする高分子(例えば、ポリウレタン、ポリウレア等)から形成されているのが好ましい。

【0082】マイクロカプセルの形成方法としては、界面重合法および内部重合法が適している。カプセル形成方法の詳細およびリアクタントの具体例については、米国特許第3,726,804号、同第3,796,669号等の明細書に記載がある。例えば、ポリウレア、ポリウレタンをカプセル壁材として用いる場合は、ポリイソシアネートおよびそれと反応してカプセル壁を形成する第2物質(例えばポリオール、ポリアミン)を水性媒体またはカプセル化すべき油性媒体中に混合し、水中でこれらを乳化分散し、次に加温することにより油滴界面で高分子形成反応を起こしマイクロカプセル壁を形成する。なお上記第2物質の添加を省略した場合もポリウレアが生成する。

【0083】以下に、ジアゾ化合物内包マイクロカプセル(ポリウレア・ポリウレタン壁)の製造方法の一例について述べる。まず、ジアゾ化合物、好ましくはさらに、ハイドロキノンジエーテル化合物を、カプセルの芯となる疎水性の有機溶媒に溶解または分散させる。この場合の有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましい。芯溶媒中には、更に、多価イソシアネートが壁材として添加される(油相)。

【0084】一方、水相として、ポリビニルアルコール、ゼラチンなどの水溶性高分子を溶解した水溶液を用意し、次いで前記油相を投入し、ホモジナイザー等の手段により乳化分散を行う。このとき水溶性高分子は乳化分散の安定化剤として作用する。乳化分散を更に安定に行うために、油相あるいは水相の少なくとも一方に界面活性剤を添加してもよい。

【0085】多価イソシアネートの使用量は、マイクロカプセルの平均粒径が0.3~12μmで、壁厚みが0.01~0.3μmとなるように決定される。分散粒子径は0.2~10μm程度が一般的である。乳化分散液中では、油相と水相の界面において多価イソシアネートの重合反応が生じてポリウレア壁が形成される。

【0086】水相中にポリオールを添加しておけば、多価イソシアネートとポリオールが反応してポリウレタン壁を形成することもできる。反応速度を速めるために反応温度を高く保ち、あるいは適当な重合触媒を添加することが好ましい。多価イソシアネート、ポリオール、反応触媒、あるいは、壁剤の一部を形成させるためのポリアミン等については成書に詳しい(岩田敬治 編 ポリ

ウレタンハンドブック 日刊工業新聞社 (1987))。

【0087】マイクロカプセル壁の原料として用いる多価イソシアネート化合物としては3官能以上のイソシアネート基を有する化合物が好ましいが、2官能のイソシアネート化合物を併用してもよい。具体的にはキシレンジイソシアネートおよびその水添物、ヘキサメチレンジイソシアネート、トリレンジイソシアネートおよびその水添物、イソホレンジイソシアネートなどのジイソシアネートを主原料とし、これらの2量体あるいは3量体 (ビュレットあるいはイソシヌレート) の他、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体として多官能としたもの、トリメチロールプロパンなどのポリオールとキシレンジイソシアネート等の2官能イソシアネートとのアダクト体にポリエチレンオキッド等の活性水素を有するポリエーテル等の高分子量化合物を導入した化合物、ベンゼンイソシアネートのホルマリン縮合物などが挙げられる。特開昭62-212190号公報、特開平4-26189号公報、特開平5-317694号公報、特願平8-268721号公報等に記載の化合物が好ましい。

【0088】更に、ポリオール又はポリアミンを、芯となる疎水性溶媒中又は分散媒となる水溶性高分子溶液中に添加しておき、マイクロカプセル壁の原料の一つとして用いることもできる。これらのポリオール又はポリアミンの具体例としては、プロピレングリコール、グリセリン、トリメチロールプロパン、トリエタノールアミン、ソルビトール、ヘキサメチレンジアミンなどが挙げられる。ポリオールを添加した場合には、ポリウレタン壁が形成される。

【0089】ジアゾ化合物を溶解し、マイクロカプセルの芯を形成するときの疎水性有機溶媒としては、沸点100~300℃の有機溶媒が好ましく、具体的には、アルキルナフタレン、アルキルジフェニルエタン、アルキルジフェニルメタン、アルキルビフェニル、アルキルターフェニル、塩素化パラフィン、リン酸エステル類、マレイン酸エステル類、アジピン酸エステル類、フタル酸エステル類、安息香酸エステル類、炭酸エステル類、エーテル類、硫酸エステル類、スルホン酸エステル類などが挙げられる。これらは2種以上混合して用いてもよい。

【0090】カプセルに内包させるジアゾ化合物の前記溶媒に対する溶解性が劣る場合には、該ジアゾ化合物の溶解性の高い低沸点溶媒を補助的に併用することもできる。具体的には、酢酸エチル、酢酸ブチル、メチレンクロライド、テトラヒドロフラン、アセトニトリル、アセトンなどが挙げられる。このため、ジアゾ化合物はこれら高沸点疎水性有機溶媒、低沸点補助溶媒に対する適当な溶解度を有していることが好ましく、具体的には該溶

剤に5%以上の溶解度を有していることが好ましい。水に対する溶解度は1%以下が好ましい。

【0091】一方、水相 (調製された油相を分散する水相) として使用される水溶性高分子水溶液に用いる水溶性高分子としては、乳化しようとする温度における水に対する溶解度が5%以上の水溶性高分子が好ましく、その具体例としては、ポリビニルアルコールおよびその変成物、ポリアクリル酸アミドおよびその誘導体、エチレン-酢酸ビニル共重合体、スチレン-無水マレイン酸共重合体、エチレン-無水マレイン酸共重合体、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体、ポリビニルピロリドン、エチレン-アクリル酸共重合体、酢酸ビニル-アクリル酸共重合体、カルボキシメチルセルロース、メチルセルロース、カゼイン、ゼラチン、澱粉誘導体、アラビヤゴム、アルギン酸ナトリウムなどが挙げられる。

【0092】これらの水溶性高分子は、イソシアネート化合物との反応性がないか、あるいは低いことが好ましく、たとえばゼラチンのように分子鎖中に反応性のアミノ基を有するものは、予め変成するなどして反応性をなくしておくことが必要である。また、界面活性剤を添加する場合には、界面活性剤の添加量は、油相の重量に対して0.1%~5%、特に0.5%~2%であることが好ましい。

【0093】乳化は、ホモジナイザー、マントンゴーリー、超音波分散機、ディソルバー、ケディーミルなど、公知の乳化装置を用いることができる。乳化後は、カプセル壁形成反応を促進させるために乳化物を30~70℃に加温することが行われる。また反応中はカプセル同士の凝集を防止するために、加水してカプセル同士の衝突確率を下げたり、充分な攪拌を行う等の必要がある。

【0094】また、反応中に改めて凝集防止用の分散物を添加しても良い。重合反応の進行に伴って炭酸ガスの発生が観測され、その終息をもっておよそそのカプセル壁形成反応の終点とみなすことができる。通常、数時間反応させることにより、目的のジアゾ化合物内包マイクロカプセルを得ることができる。

【0095】一方、前記感熱記録層において、前記カプラーは、所望により、有機塩基、その他の発色助剤等とともに、サンドミル等により水溶性高分子とともに固体分散状態にして用いることができる。また、水に難溶性又は不溶性の有機溶剤に溶解した後、これを界面活性剤及び/又は水溶性高分子を保護コロイドとして有する水相と混合し、乳化分散物とすることもできる。乳化分散物として用いる場合は、乳化分散を容易にする観点から、界面活性剤を用いることが好ましい。固体分散方法および乳化方法に関しては特に限定されるものではなく、従来公知の方法を使用することができる。これらの方法の詳細については、特開昭59-190886号公報、特開平2-141279号公報、特開平7-17145号公報に記載されている。

【0096】前記カブラーを乳化分散物とする場合に使用される有機溶剤は、例えば、特開平 2-141279 号公報に記載された高沸点オイルの中から適宜選択することができる。これらの中でもエステル類を使用することが、乳化分散物の乳化安定性の観点から好ましく、中でも、リン酸トリクレジルが特に好ましい。上記のオイル同士、又は他のオイルとの併用も可能である。

【0097】上記の有機溶剤に、更に低沸点の溶解助剤として補助溶剤を加えることもできる。このような補助溶剤として、例えば酢酸エチル、酢酸イソプロピル、酢酸ブチル及びメチレンクロライド等を特に好ましいものとして挙げることができる。場合により、高沸点オイルを含まず、低沸点補助溶剤のみを用いることもできる。

【0098】これらの成分を含有する油相と混合する水相に、保護コロイドとして含有させる水溶性高分子は、公知のアニオン性高分子、ノニオン性高分子、両性高分子の中から適宜選択することができる。好ましい水溶性高分子としては、例えばポリビニルアルコール、ゼラチン、セルロース誘導体等を挙げることができる。

【0099】また、水相に含有させる界面活性剤は、アニオン性又はノニオン性の界面活性剤の中から、上記保護コロイドと作用して沈殿や凝集を起こさないものを適宜選択して使用することができる。好ましい界面活性剤としては、アルキルベンゼンスルホン酸ソーダ、アルキル硫酸ナトリウム、スルホコハク酸ジオクチルナトリウム塩、ポリアルキレングリコール（例えば、ポリオキシエチレンニルフェニルエーテル）等を挙げることができる。

【0100】本発明の感熱記録材料は、例えば、ジアソ化合物（マイクロカプセルに内包される場合は、該マイクロカプセル）、カブラー、ハイドロキノンジエーテル化合物及び所望により、有機塩基、その他の添加物を含有した塗布液を調製し、紙や合成樹脂フィルム等の支持体の上にバー塗布、ブレード塗布、エアナイフ塗布、グラビア塗布、ロールコーティング塗布、スプレー塗布、ディップ塗布、カーテン塗布等の塗布方法により塗布乾燥して、作製することができる。塗布量が、固形分含有量で、 $2.5 \sim 30 \text{ g/m}^2$ になる様に、塗布するのが好ましい。

【0101】本発明の感熱記録材料の支持体としては、中性紙、酸性紙、再生紙、ポリオレフィン樹脂ラミネート紙、合成紙、ポリエステルフィルム、三酢酸セルロースフィルム等のセルロース誘導体フィルム、ポリスチレンフィルム、ポリプロピレンフィルムやポリエチレンフィルム等のポリオレフィンフィルム等が挙げられ、これら単体で、あるいは貼り合わせて用いることができる。支持体の厚みは、 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0102】本発明の感熱記録材料においては、ジアソ化合物、カブラー、ハイドロキノンジエーテル化合物および所望により有機塩基などが同一層に含まれていても

よいが、別層に含まれるような構成であってもよい。即ち、前記感熱記録層が積層型の構成であってもよい。また、支持体の上に特願昭 59-177669 号明細書等に記載されているような中間層を設けた後、感熱記録層を塗布することもできる。

【0103】本発明の感熱記録材料には、所望により、感熱記録層上に、保護層を設けてもよい。保護層は必要に応じて二層以上積層してもよい。保護層に用いる材料としては、ポリビニルアルコール、カルボキシ変成ポリビニルアルコール、酢酸ビニル-アクリルアミド共重合体、珪素変性ポリビニルアルコール、澱粉、変性澱粉、メチルセルロース、カルボキシメチルセルロース、ヒドロキシメチルセルロース、ゼラチン類、アラビアゴム、カゼイン、スチレン-マレイン酸共重合体加水分解物、スチレン-マレイン酸共重合体ハーフエステル加水分解物、イソブチレン-無水マレイン酸共重合体加水分解物、ポリアクリルアミド誘導体、ポリビニルピロリドン、ポリスチレンスルホン酸ソーダ、アルギン酸ソーダなどの水溶性高分子化合物、及びスチレン-ブタジエンゴムラテックス、アクリロニトリル-ブタジエンゴムラテックス、アクリル酸メチル-ブタジエンゴムラテックス、酢酸ビニルエマルジョン等のラテックス類が用いられる。保護層の水溶性高分子化合物を架橋して、より保存安定性を向上させることもでき、その架橋剤としては公知の架橋剤を使用することができる。具体的には N-メチロール尿素、N-メチロールメラミン、尿素-ホルマリン等の水溶性初期縮合物、グリオキザール、グルタルアルデヒド等のジアルデヒド化合物類、硼酸、硼砂等の無機系架橋剤、ポリアミドエピクロロヒドリンなどが挙げられる。保護層には、さらに公知の顔料、金属石鹸、ワックス、界面活性剤、紫外線吸収剤やその前駆体等を含有させてもよい。なお、保護層は、前記成分を含有する塗布液を調製し、該塗布液を、塗布・乾燥することによって形成することができる。保護層用塗布液の塗布量は $0.2 \sim 5 \text{ g/m}^2$ が好ましく、さらには $0.5 \sim 2 \text{ g/m}^2$ が好ましい。また保護層の膜厚は、 $0.2 \sim 5 \mu\text{m}$ が好ましく、特に $0.5 \sim 2 \mu\text{m}$ が好ましい。

【0104】支持体のカールバランスを補正するため、あるいは裏面からの耐薬品性を向上させる目的で、バックコート層を設けてもよく、また裏面に接着剤層を介して剥離紙を組み合わせラベルの形態にしてもよい。このバックコート層についても前記保護層と同様にして設けることができる。

【0105】本発明の感熱記録材料は、多色の感熱記録材料に使用することができる。この多色の感熱記録材料（感熱記録材料）については、特開平 4-135787 号公報、同 4-144784 号公報、同 4-144785 号公報、同 4-194842 号公報、同 4-247447 号公報、同 4-247448 号公報、同 4-340540 号公報、同 4-340541 号公報、同 5-34

860号公報等に記載されている。具体的には、異なる色相に発色する感熱記録層を積層することにより得ることができる。層構成としては特に限定されるものではないが、一例として、感光波長が異なる2種のジアゾ化合物（少なくとも1種は前記一般式（I）で表されるジアゾ化合物であることを要する）と、それぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーとを組み合わせた感熱記録層2層（B層、C層）と、電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを組み合わせた感熱記録層（A層）とを積層した多色感熱記録材料が挙げられる。

【0106】具体的には、支持体上に電子供与性無色染料と電子受容性化合物とを含む第1の感熱記録層（A層）、最大吸収波長360nm±20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーとを含有する第2の感熱記録層（B層）、最大吸収波長400±20nmであるジアゾ化合物と該ジアゾ化合物と熱時反応して呈色するカプラーを含有する第3の感熱記録層（C層）とするものである。この例において、各感熱記録層の発色色相を減色混合における3原色、イエロー、マゼンタ、シアンとなるように選んでおけば、フルカラーの画像記録が可能となる。

【0107】この多色感熱記録材料の記録方法は、まず第3の感熱記録層（C層）を加熱し、該層に含まれるジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。次に400±20nmの光を照射してC層中に含まれている未反応のジアゾ化合物を分解させ光定着させたのち、第2の感熱記録層（B層）が発色するに十分な熱を与え、該層に含まれているジアゾ化合物とカプラーとを発色させる。このときC層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており（光定着されている）、発色能力が失われているので発色しない。さらに360±20nmの光を照射してB層に含まれているジアゾ化合物を分解して、最後に第1の感熱記録層（A層）が発色する十分な熱を与えて発色させる。このときC層、B層の感熱記録層も同時に強く加熱されるが、すでにジアゾ化合物は分解しており発色能力が失われているので発色しない。

【0108】また、すべての感熱記録層（上層から順に、A層、B層、C層）を、感光波長が異なる3種のジアゾ化合物をそれぞれのジアゾ化合物と熱時反応して異なった色相に発色するカプラーを組み合わせた感熱記録層から構成することもできる。特に、視感度の低いイエロー層を最下層にすることで、支持体の面上の粗さに起因する画質への影響を減らすことにより画質向上を目指す場合にこのような層構成が必要となる。すべての感熱記録層（A層、B層、C層）を、ジアゾ系の感熱記録層とした場合には、A層とB層は、発色させた後に光定着を行うことが必要である。C層に関しては、光定着を行う必要はない。

【0109】本発明の感熱記録材料は、感熱記録層に、

該感熱記録層に含有されるジアゾ化合物とカプラーとのカップリング反応が進行するのに十分な熱を画像様に供与することによって、画像を形成することができる。画像を形成した後、光を照射して、非画像部のジアゾ化合物を分解し、画像を定着させてもよい。感熱記録層に画像様に熱を供与するには、サーマルヘッド等を使用することができる。また、光定着に用いられる定着用光源としては、種々の蛍光灯、キセノンランプ、水銀灯等が用いられる。この発光スペクトルは、感熱記録材料で用いたジアゾ化合物の吸収スペクトルとほぼ一致していることが、効率よく光定着させることができるので好ましい。

【0110】また本発明の感熱記録材料に記録するにあたり、感熱記録材料を原稿を通して露光し、画像形成部以外のジアゾ化合物を分解して潜像を形成させた後、材料全体を加熱して熱現像し画像を得るといった熱現像型感光材料として用いることも可能である。

【0111】

【実施例】本発明を、以下の実施例及び比較例により更に詳述するが、本発明はこれらによって制限されるものではない。尚、以下実施例中の「部」および「%」は、それぞれ「重量部」、「重量%」を示す。

【実施例1】

（ジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aの調製）酢酸エチル13.7部に、芯物質としてジアゾ化合物（例示化合物A-1）4.6部、フタル酸ジフェニルエステル8.3部及び1,4-ジヘプチルオキシベンゼン2.1部を添加して均一に混合した。次いで、この混合物に壁剤としてタケネートD110N（武田薬品工業株式会社製）2.8部を加えX液を得た。次に、フタル化ゼラチン8%水溶液62.7部に水17.6部、sucraph AG-8（日本精化株式会社製）0.4部を加えた混合液に上記X液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数8000rpmで、10分間乳化分散した。得られた乳化物に水50部、ジエチレントリアミン0.26部を添加し均一化した後、攪拌しながら60℃で3時間マイクロカプセル化反応を行わせてジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aを得た。このマイクロカプセルの平均粒径は0.3~0.4μmであった。

【0112】（カップリング成分乳化液Bの調製）酢酸エチル12.5部にカップリング成分（例示化合物C-11）3.5部、トリフェニルグアニジン1.9部、トリクレジルフォスフェート3.3部を溶解しY液を得た。次に、石灰処理ゼラチンの15%水溶液50部、ドデシルベンゼンスルホン酸ソーダ10%水溶液0.5部、水50部を40℃で均一に混合した水溶液中にY液を添加し、ホモジナイザーを使用して40℃、回転数10000rpmで10分間乳化分散した。得られた乳化物を40℃で2分間攪拌して酢酸エチルを除去後、水を添加してカップリング成分乳化液Bを得た。

【0113】（感熱記録層塗布液Cの調製）ジアゾ化合物含有マイクロカプセル液A10部、カップリング成分乳化液B30部を混合し、感熱記録層塗布液Cを得た。

【0114】（保護層塗布液Dの調製）ポリビニルアルコール（重合度1700、ケン化度88%）10%水溶液32部、水16部を均一に混合し保護層塗布液Dを得た。

【0115】（塗布）上質紙にポリエチレンをラミネートした印画紙用支持体上にワイヤーバーで感熱記録層塗布液C、保護層塗布液Dの順に塗布した後、50℃で乾燥し目的の感熱記録材料を得た。感熱記録層および保護層の固形分としての塗布量は各々3.5g/m²、1.2g/m²であった。

【0116】得られた感熱記録材料について、以下の評価を行った。評価結果を表1に示す。

<画像耐光性評価1>得られた感熱記録材料を用い、KST型サーマルヘッド（京セラ（株）製）により、単位面積当りの記録エネルギーが50mJ/mm²となるように、サーマルヘッドに対する印加電力およびパルス幅を決め、熱印字した後、画像部の発色濃度をマクベス濃度計（マクベス社製、反射濃度計RD918）を用いて測定した。印字後のサンプルに、蛍光灯の光を3200luxの照度で72時間照射した後、濃度測定を行い、蛍光灯照射前の発色濃度に対する照射後の濃度の割合を残存率として評価した。残存率が高いものほど、耐光性に優れている。

<画像耐光性評価2>前記耐光性評価1の蛍光灯の光3200lux72時間の代わりに、キセノン光を48時間照射した以外は、前記耐光性評価1と同様にして、残存率を算出した。

【0117】【実施例2】実施例1で用いた1,4-ジヘブチルオキシベンゼンの代わりに、1,4-ジブチルオキシベンゼンを用いた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

【実施例3】実施例1のジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aで用いたフタル酸ジフェニルエステル8.3部

及び1,4-ジヘブチルオキシベンゼン2.1部をフタル酸ジフェニルエステル10.4部に、カップリング成分乳化液Bで用いたトリクレジルフォスフェート3.3部を、トリクレジルフォスフェート2.5部及び1,4-ジヘブチルオキシベンゼン0.8部に、それぞれ代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

【0118】【比較例1】実施例1のジアゾ化合物含有マイクロカプセル液Aで用いたフタル酸ジフェニルエステル8.3部及び1,4-ジヘブチルオキシベンゼン2.1部をフタル酸ジフェニルエステル10.4部に代えた以外は、実施例1と同様にして感熱記録材料を作製し、同様に評価した。評価結果を表1に示す。

【0119】

【表1】

	蛍光灯照射 72時間	キセノン照射 24時間
実施例1	94%	82%
実施例2	96%	80%
実施例3	93%	81%
比較例1	87%	66%

【0120】表1に明らかなように、実施例の感熱記録材料は、ハイドロキノンジエーテル化合物がジアゾ化合物とともにマイクロカプセルに内包された場合も、カプラーとともに乳化分散されて添加された場合も同様に、形成された画像の耐光性が優れていることがわかった。一方、同様のジアゾ化合物とカプラーとを発色成分として用いても、ハイドロキノンジエーテル化合物を添加しなかった比較例1は、画像耐光性が実施例に比べて劣ることがわかった。

【0121】

【発明の効果】本発明によれば、発色性が良好であるとともに、画像形成後の耐光性にも優れた感熱記録材料を提供することができる。